

Japanese Patent No. 3038676

[Claim 1] An electric double layer capacitor utilizing an electric double layer formed at a phase boundary between a polarizable electrode and an electrolytic liquid, characterized by using the polarizable electrode comprising a coconut husk activated carbon in which Fe is 100 ppm or less, Cr is 5 ppm or less, Ni is 5 ppm or less, Na is 150 ppm or less, K is 100 ppm or less, Cl is 100 ppm or less, and ash is 0.5% or less.

[Claim 2] The electric double layer capacitor as set forth in Claim 1, wherein the coconut husk activated carbon has a specific surface area of from 1500 m<sup>2</sup>/g to 1900 m<sup>2</sup>/g, an average pore diameter of from 13 angstroms to 20 angstroms, a total pore volume of from 0.6 ml/g to 0.9 ml/g, and a pore volume, made up of pores each individually having a diameter of 20 or more, in a range of from 30% to 50% based on the total pore volume

[Claim 3] The electric double layer capacitor as set forth in Claim 1 or 2, wherein the electrolytic liquid is non-aqueous solvent type electrolytic liquid.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3038676号  
(P3038676)

(45) 発行日 平成12年5月8日 (2000.5.8)

(24) 登録日 平成12年3月3日 (2000.3.3)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

H 0 1 G 9/058

H 0 1 G 9/00

3 0 1 B

請求項の数3 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭63-68247

(22) 出願日 昭和63年3月24日 (1988.3.24)

(65) 公開番号 特開平1-241811

(43) 公開日 平成1年9月26日 (1989.9.26)

審査請求日 平成7年1月30日 (1995.1.30)

審判番号 平10-17516

審判請求日 平成10年11月5日 (1998.11.5)

(73) 特許権者 999999999

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目12番1号

(73) 特許権者 999999999

エルナー株式会社

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(72) 発明者 森本 剛

神奈川県横浜市長南区日限山3-20-25

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市長区弥生台72-7

(74) 代理人 999999999

弁理士 角田 徹

合議体

審判長 木南 仁

審判官 今井 雄男

審判官 木村 勇夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層コンデンサ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分極性電極と電解液の界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、不純物であるFeが100ppm以下、Crが5ppm以下、Niが5ppm以下、Naが150ppm以下、Kが100ppm以下、Clが100ppm以下で、灰分が0.5%以下のヤシガラ活性炭よりなる分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサ。

【請求項2】 ヤシガラ活性炭は、比表面積が1500~1900 m<sup>2</sup>/g、平均細孔径が13~20 Å、全細孔容積が0.6~0.9 ml/g、細孔径20 以上の細孔の容積が全細孔容積に対して30~50%の範囲である請求項1記載の電気二重層コンデンサ。

【請求項3】 電解液が非水溶媒系電解液である請求項1又は2記載の電気二重層コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は電気二重層コンデンサに関するものである。

【従来の技術】

電気二重層コンデンサに従来用いられてきた分極性電極としては、活性炭、活性炭繊維等種々の素材があげられる。

活性炭を用いた例としては、活性炭の粉末を電解液と混合してペースト化して用いる電極が提案されている (特公昭55-41015号公報)。

【発明の解決しようとする課題】

しかしながら、このようなペースト電極に使用される活性炭の比表面積は、1500m<sup>2</sup>/g以下であり、この電極を用いたコンデンサは単位体積当りの容量が必ずしも十分ではなかった。また、活性炭の製造工程は、通常、原料の炭化・賦活の工程と粉碎工程とよりなり、原料の炭化

(2)

特許第3038676号

・炭活には薬品炭活あるいはガス炭活の方法が適用されることが多い。したがって、高比表面積を有する活性炭を得ようとする場合、高温で長時間の炭活条件が要求されるため、反応工程中に反応容器からの重金属分が活性炭粉末中に混入して、得られる活性炭の純度が低下するという問題点があった。さらに粉砕工程中に金属などの不純物が活性炭に混入することが少なくなかった。このため、従来の電気二重層コンデンサにおいては、分極性電極を形成する活性炭が多くの不純物を含有しており、特に高温高負荷条件下において、電解液中に金属その他の不純物が溶出して電気化学反応を引き起こすことによってコンデンサの長期信頼性が損なわれるという問題点があった。

#### 〔課題を解決するための手段〕

本発明者はこれら諸問題を解決することを目的として種々研究検討した結果、この様な活性炭に対し、他の成分を添加して悪影響を解決するよりも、前記不純物の許容量を特定化することにより、かえって安定した活性を長期にわたり持続し得る電極を得ることが可能になることを知見し、本発明の目的を達成し得ることを見出した。

かくして本発明は、分極性電極と電解液の界面で形成される電気二重層を利用する電気二重層コンデンサにおいて、不純物であるFeが100ppm以下、Crが5ppm以下、Niが5ppm以下、Naが150ppm以下、Kが100ppm以下、Clが100ppm以下で、灰分が0.5%以下のヤシガラ活性炭よりなる分極性電極を用いることを特徴とする電気二重層コンデンサを提供するにある。

分極性電極に用いる活性炭の原料としてオガクズ等木質系、フェノール樹脂、ピッチ等樹脂系があるが、前者は1500m<sup>2</sup>/g以上の高比表面積を得ることは難しく、また不純物含有量も大きく、また後者は比表面積を上げることは容易であるが、コストが非常に割高となる欠点があり、本発明ではこれらの諸欠点を有さない原料としてヤシガラを用いる。

本発明で使用するヤシガラを原料とする活性炭が含有する不純物量としてはFeが100ppm以下、Crが5ppm以下、Niが5ppm以下、Naが150ppm以下、Kが100ppm以下、Clが100ppm以下であり灰分が0.5%以下好ましくは0.4%以下である。活性炭の不純物含有量が前記範囲を逸脱すると、長期信頼性に著しい悪影響を及ぼすので不適当である。

また活性炭の物性としては比表面積が1500~1900m<sup>2</sup>/g好ましくは1650~1850m<sup>2</sup>/gが適当である。

これ以上の比表面積を有する活性炭を得ようとする、収率が低下するので実際的ではない。又、平均細孔径としては13~20好ましくは14~19、全細孔容積としては0.6~0.9ml/g好ましくは0.65~0.8ml/gであり、細孔径20以上の細孔の容積が全細孔容積に対して30~50%好ましくは35~45%のものが好適である。

本発明で用いる電極としては、この活性炭粉末を電解液と混合してペースト化したものを電極として用いることも可能である。しかしながら、単位体積当りの容積と機械的強度のさらに良好な電極としては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと略称する）などの耐化学薬品性の優れた結着剤を用いて活性炭粉末をシート化してなる電極があげられる。このようなシート状電極としては、まず活性炭微粉末に対して好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%の好ましくはPTFEを混合し、得られた粘稠な混合物を圧縮、押出し、もしくは圧延、またはこれらの手段を組合せることによってシート状に成形したものが好適に使用できる。

このシート状成形物は、さらに必要に応じて一軸方向、または二軸方向に延伸処理される。この延伸処理は、20~380℃好ましくは20~200℃において、好ましくは原長の1.1~5.0倍、特に好ましくは1.2~2.0倍になるように公知の方法（たとえば、特開昭59-166541号公報）により行なわれる。このようにして得られた延伸処理物は、そのまま使用することもできるが、必要に応じて、さらにロール、プレスなどにより圧延または圧縮処理した後、焼成または半焼成処理して使用する。

本発明で活性炭よりなる分極性電極と組合せて使用する電解液は特に限定されるものではなく、電気二重層コンデンサ用として使用可能なもの、すなわち、非水溶媒系または水溶液系電解液が適宜使用される。

本発明で活性炭よりなる分極性電極と組合せて使用される非水溶媒系電解液としては、たとえば過塩素酸、6フッ化リン酸、4フッ化ホウ酸、トリフルオロメタンスルホン酸などのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩、またはアミン塩などの溶質を、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1,2-ジメトキシエタン、スルホラン、ニトロメタンなどの極性有機溶媒に0.3~1.5M/1程度溶解させたものがあげられる。

活性炭よりなる分極性電極と組合せて用いる水溶液系電解液としては、高い電気伝導性を有する無機酸、無機塩基、または無機塩を溶質とするものが好適である。このような電解液の溶質（電解質）としては、たとえば硫酸、4フッ化ホウ酸、硝酸などの酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化アンモニウムなどの塩基、塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウムなどの塩化物、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸アンモニウムなどの炭酸塩等が好適に使用される。これらの電解質の中で、硫酸、4フッ化ホウ酸、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムは、高い伝導度が得られる点で特に好ましい。

水溶液系電解液の濃度は、10~90重量%の範囲で適宜選定することができ、一般に90重量%以上の濃度になると寒冷時に溶質が析出するなどの問題が発生し、また10

重量%以下の濃度では、電導度が低下してコンデンサの内部抵抗を増大させるので好ましくない。

前述のシート状物をコンデンサの形状に合わせて加工・成形した電極間に多孔質のセパレータを挟み、前記のような電解液を合浸または滴たしてケース中に密閉することによって本発明による電気二重層コンデンサが得られる。

多孔質セパレータとしては、たとえば、ポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維混抄不織布などが好適に使用できる。また、セパレータの厚みは50~200 $\mu$ mが適当であり、100~150 $\mu$ mとするのが特に好適である。

また本発明で用いる分極性電極からの集電方法も特に限定されるものではなく、従来から周知、公知の方法が使用可能である。例えば金属ケースに金属網を溶接しその上に電極を圧着したり、電極上にプラズマ溶射、メッキ等によって金属集電を形成したり、或は導電性接着剤によって接着する方法等が好ましく使用可能である。特に炭素質を含む導電性接着剤を用いる方法が好ましい。

本発明に用いられる導電性接着剤としては、バインダーをほとんど含まない高純度黒鉛系のものが好ましいが、フェノールなどの樹脂系バインダーもしくは水ガラスなどの無機質バインダーを含む黒鉛あるいはカーボンブラック系の導電性接着剤なども用いることができる。

#### 【実施例】

以下、本発明の実施例および比較例を図面を参照して具体的に説明する。

第1表に示した各種のヤシガラ活性炭70重量%、カーボンブラック20重量%およびPTFE（粒子径0.3 $\mu$ m）10重量%よりなる粉末混合物100重量部に対して水200重量部を添加し、V形ブレンダー中で混和した。得られたペースト状混和物をロール成形機を用いて圧延し、厚さ1.

1mmのシートとした。このシートを300℃に予熱した状態で一軸方向に1.1倍の倍率で延伸処理して厚さ0.6mmのシート状電極材料を得た。

このシート状電極材料を使用して第1図に示すようなコイン型電気二重層コンデンサのユニットセル（直径20mm、厚さ2.0mm）を下記の手順で作製した。

前記シート状電極材料を円板状に打ち抜いて分極性電極1および2（直径15mm、厚さ0.6mm）とし、この分極性電極1、2をポリプロピレン繊維不織布よりなるセパレータ3を介してステンレス鋼製のキャップ4およびステンレス鋼製の缶5からなる外装容器中に収納する。次に、ユニットセル中に所定の電解液（実施例1,2、比較例1においてはテトラブチルホスホニウムテトラフルオロボレートのプロピレンカーボネートに1.0M/lの濃度で溶解したもの、実施例3,4、比較例2においては30%硫酸水溶液）を注入して分極性電極1、2およびセパレータ3中にこの電解液を十分に含浸後、ポリプロピレン製バックリング6を介してキャップ4および缶5の端部をかしめて封口した。

前述のようにして作製した電気二重層コンデンサのユニットセルを使用し、20℃において実施例1,2と比較例1では2.8V、実施例3,4と比較例2では0.9Vで、それぞれ30分間の定電圧充電を行い、その後1mA定電流放電し、放電時の端子間電圧が0Vに至るまでの時間を測定して初期容量（F）を算出した。さらに、交流二端子法（周波数1kHz）で内部抵抗を測定した。次に、同セルを70℃において1000時間実施例1,2と比較例1では2.8V、実施例3,4と比較例2では0.9V連続印加した後の容量を同様にして測定し、初期値と比較して容量劣化率（%）を算出した。以上の結果を第1表に示した。

(4)

特許第3038676号

第 1 表

項目 No.	電解液	灰分 (%)	不純物含有量 (ppm)						コンデンサ特性			
			Fe	Cr	Ni	Na	K	Cl	初期値		1000hr後	
									内部抵抗 ( $\Omega$ )	容量 (F)	内部抵抗 ( $\Omega$ )	容量劣化率 (%)
1	非水溶液	0.5	80	2.0	1.0	140	90	80	6.3	2.27	18.3	15.2
2	"	0.3	32	1.7	1.0	120	60	15	5.2	2.28	14.2	11.3
3	水溶液	0.4	80	2.0	1.0	120	60	45	2.8	2.63	5.9	16.3
4	"	0.3	32	1.7	1.0	120	60	15	2.0	2.72	4.3	10.2
1	非水溶液	0.6	220	35	40	260	310	350	8.2	2.02	58.3	40.2
2	水溶液	0.9	270	50	70	300	320	410	3.0	2.22	32.4	33.8
			実 施 例						比 較 例			

[発明の効果]

以上説明したように本発明によれば、高温条件下での

容量劣化率が低く且つ内部抵抗の増大も少ない長期信頼性の高い電気二重層コンデンサが得られる。

(5)

特許第3038676号

【図面の簡単な説明】

第1図は本発明による電気二重層コンデンサの一実施態様を示す部分断面図である。

1,2……分極性電極

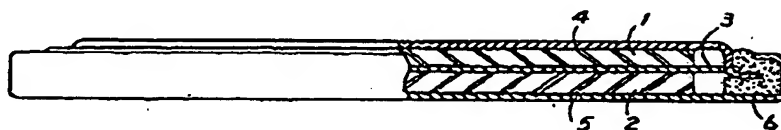
3……セパレータ

4……キャップ

5……缶

6……パッキング

【第1図】



フロントページの続き

(72)発明者 真田 恭宏  
神奈川県横浜市保土ヶ谷区川島町1404-1-11

(72)発明者 有賀 広志  
神奈川県横浜市神奈川区片倉1-17-14

(56)参考文献

特開 昭55-99714 (J P, A)  
特開 昭61-66373 (J P, A)  
特開 昭60-42809 (J P, A)  
特開 昭59-172230 (J P, A)  
特開 昭62-232112 (J P, A)